

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64221

(P2003-64221A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 K 9/06 | | C 0 8 K 9/06 | 4 F 0 7 1 |
| C 0 1 B 33/18 | | C 0 1 B 33/18 | E 4 G 0 7 2 |
| C 0 8 J 5/00 | C E Q | C 0 8 J 5/00 | C E Q 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/04 | | C 0 8 K 3/04 | 4 J 0 3 7 |
| 3/34 | | 3/34 | |

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-133208(P2002-133208)

(22) 出願日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 2 2 2 6 9 . 6

(32) 優先日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501073862

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
ニクゼンブラッツ 1

(72) 発明者 カールステン コルト

ドイツ連邦共和国 ヴィーレン ソルフア
イシュトラーセ 10アー

(72) 発明者 ハンス-デートレフ ルギンスラント

ドイツ連邦共和国 ケルン ラーダーベル
ガー シュトラーセ 147

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤、その製造方法、それ自体を含有するゴム混合物及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、表面に相応のゴム反応性シランによるより改善された被覆を有し、従ってゴムにおいて公知の現場で製造されるシラン充填剤混合物に匹敵する動力学的特性を有し、ゴムにおいて公知の他場で製造されたシラン充填剤混合物より改善された動力学的特性を有するシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤、並びに変性反応を水又は有機溶剤中で実施せずにシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも1種のシランと反応させることによって得られるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を、少なくとも1種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも1種のシランと反応させる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも 1 種のシランと反応させることによって得られるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤。

【請求項 2】 0.1～50.0 質量%のシランを含有する、請求項 1 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤。

【請求項 3】 請求項 1 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法において、少なくとも 1 種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも 1 種のシランと反応させることを特徴とするシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 4】 変性反応の間の圧力が 1～500 パールである、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 5】 温度が 0～300℃である、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 6】 使用されるシランが圧縮ガスに溶解されていないか、部分的に又は完全に溶解されている、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 7】 圧力を種々の圧力レベルでの処理の間に 5～720 分間、一定に保ち、充填剤を前記の時間の間、圧縮ガス中に導入するか、該ガスによって貫流するか、又は該ガス中で攪拌する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 8】 バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤及びシランを連続的に適当な攪拌装置で攪拌する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 9】 攪拌装置として、引き上げ型攪拌機、ブレード攪拌機、パドル攪拌機、穴あきパドル攪拌機、クロスパドル攪拌機、アンカー攪拌機、格子形攪拌機、タービンローラ、プロペラ攪拌機、スクリュウ攪拌機、タービン攪拌機、ディスク攪拌機、遊星型攪拌機、インペラ又はインペラ攪拌機を使用する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 10】 バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤及びシランを先ず入念に混合もしくは接触させ、次いで圧縮された状態にあるガス

と混合する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 11】 バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を先ず圧縮された状態にあるガスと入念に混合もしくは接触させ、次いでシランと混合する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

10 【請求項 12】 シランを先ず圧縮された状態にあるガスと入念に混合もしくは接触させ、次いで対応のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤と混合する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

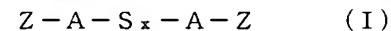
20 【請求項 13】 シラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の表面変性に引き続いての製造プロセスが最終生成物から圧縮ガスを分離することに関する排気段階又は減圧段階を含む、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 14】 排気段階又は減圧段階を 10 分間未満で実施する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

30 【請求項 15】 排気段階又は減圧段階を 10 分～180 分の間の時間で実施する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 16】 排気段階又は減圧段階を 1～300℃の温度で実施する、請求項 3 記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項 17】 シランとして一般式 (I)



〔式中、 x は 1～12 の数であり、 Z は $SiX^1X^2X^3$ であり、かつ X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ互いに無関係に水素 (—H)、ハロゲン又はヒドロキシ (—OH)、アルキル、アルケニル酸置換基又は置換されたアルキルもしくはアルケニル酸置換基、1～6 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素鎖、5～12 個の炭素原子を有するシクロアルカン基、ベンジル基又はハロゲン—又はアルキル置換されたフェニル基、($C_1 \sim C_6$) 原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素鎖を有するアルコキシ基、($C_5 \sim C_{12}$) 原子を有するシクロアルコキシ基、ハロゲン—又はアルキル置換されたフェノキシ基又はベンジロキシ基を意味してよく、 A は ($C_1 \sim C_{16}$) の分枝鎖状又は非分枝鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族又は混合して脂肪族

3

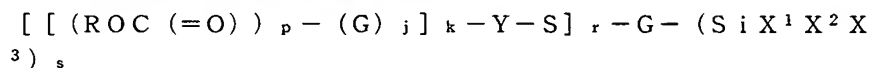
／芳香族の二価の炭化水素基である]の有機ケイ素化合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項18】 一般式(I)のシランが $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_7$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{13}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{14}$ である、請求項17記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

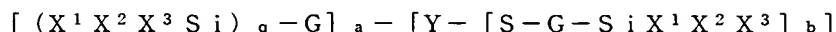
【式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びAは互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ互いに無関係であり、かつ($C_1 \sim C_{16}$)アルキル、($C_1 \sim C_{16}$)アルコキシ、($C_1 \sim C_{16}$)ハロアルキル、アリール、($C_7 \sim C_{16}$)アラールキル、H、ハロゲン又は $X^1X^2X^3Si-A-S-$ を意味する]の有機ケイ素化合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項20】 シランとして一般式(III)
 $X^1X^2X^3Si-Alk$ (III)

【式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有し、かつAlkは直鎖状、分枝鎖状又は環式の($C_1 \sim C_{18}$)アルキル、($C_1 \sim C_5$)アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトリル、チオール、($C_1 \sim C_4$)ハロアルキル、 $-NO_2$ 、($C_1 \sim C_8$)チオアルキル、 $-NH_2$ 、 $-NHR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、アルケニル、アリール、ビニル、アリール又は($C_7 \sim C_{16}$)アラールキルである]の有機ケイ素化合物 ※30 (V)



(IV)



c

【式中、Yは多価種(Q) $_zD(=E)$ を表し、その際、pは0~5であり、rは1~3であり、zは0~2であり；qは0~6であり、aは0~7であり、bは1~3であり、jは0~1であるが、p=1の場合には屢々0であってもよく、cは1~6、有利には1~4であり、tは0~5であり、sは1~3であり、kは1~2であり、但し(1)(D)が炭素、硫黄又はスルホニルである場合には $a+b=2$ 及び $k=1$ であり、(2)

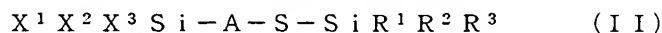
(D)がリン原子である場合には $c \geq 1$ 及び $b=1$ である限り $a+b=3$ であり、その際 $a=c+1$ であり、

(3)(D)がリン原子である場合には $k=2$ であり、Yは多価種(Q) $_zD(=E)$ 、有利には $-C(=NR)-$ 、 $-SC(=NR)-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $(-NR)C(=O)-$ 、 $(-NR)C(=S)-$ 、 $-OC$

4

* $(CH_2)_3]_2S_7$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{13}$ 、 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{14}$ である、請求項17記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項19】 シランとして一般式(II)



(II)

※化合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項21】 一般式(III)のシランが $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-H$ 、 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-H$ 、 $(MeO)_3Si-C(CH_3)_3$ 、 $(EtO)_3Si-C(CH_3)_3$ 、 $(MeO)_3Si-(CH_2)_8-H$ 、 $(EtO)_3Si-(CH_2)_8-H$ 、 $(MeO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$ 、 $(EtO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$ 、 $Me_3Si-OMe$ 、 $Me_3Si-OEt$ 、 Me_3Si-Cl 、 Et_3Si-Cl 、 $(MeO)_3Si-CH=CH_2$ 、 $(EtO)_3Si-CH=CH_2$ 、 $(Me_3Si)_2N-C(=O)-H$ 又は $(Me_3Si)_2N-H$ に相当する、請求項20記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項22】 シランとして一般式(IV)又は

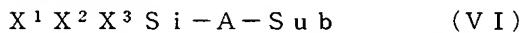
(V)

(V)

$(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SC(=S)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $(-NR)S(=O)_2-$ 、 $-SS(=O)-$ 、 $-OS(=O)-$ 、 $(NR)S(=O)-$ 、 $-SS(=O)_2-$ 、 $(-S)_2P(=O)-$ 、 $(-S)P(=O)-$ 、 $-P(=O)(-)_2$ 、 $(-S)_2P(=S)-$ 、 $(-S)P(=S)-$ 、 $-P(=S)(-)_2$ 、 $(-NR)_2P(=O)-$ 、 $(-NR)(-S)P(=O)-$ 、 $(-O)(-NR)P(=O)-$ 、 $(-O)(-S)P(=O)-$ 、 $(-O)_2P(=O)-$ 、 $(-O)P(=O)-$ 、 $(-NR)P(=O)-$ 、 $(-NR)_2P(=S)-$ 、 $(-NR)(-S)P(=S)-$ 、 $(-O)(-NR)P(=S)-$ 、 $(-O)(-S)P(=S)$

一、 $(-O)_2P(=S)-$ 、 $-(O)P(=S)-$ 又は $-(NR)P(=S)-$ を表し、これらの基の各々において原子(D)はヘテロ原子(E)と二重結合しており、この原子は更に硫黄原子(S)と結合しており、該原子は基(G)によってケイ素原子(Si)と結合されており、 R^1 は互いに無関係にH、直鎖状、環式又は分枝鎖状のアルキル鎖、場合により不飽和部、例えば二重結合(アルケン)、三重結合(アルキン)又はアルキル芳香族化合物(アラルキル)又は芳香族化合物を含み、式(II)中と同じ意味を有するアルキル鎖を意味し、Gは他の置換基に無関係に水素、直鎖状、環式又は分枝鎖状の(C₁~C₁₈)を有するアルキル鎖を意味し、場合により該アルキル鎖は不飽和部、例えば二重結合(アルケン)、三重結合(アルキン)又はアルキル芳香族化合物(アラルキル)又は芳香族化合物を含み、式中のp=0の場合にはGは有利には水素(H)であり、GはYフラグメントと、 α 、 β -不飽和チオカルボニルフラグメントが生ずるように結合されている α 、 β -不飽和フラグメントの構造に相当せず、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有する]の有機ケイ素化合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項23】 シランとして、一般式(VI)



[式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びAはそれぞれ互いに無関係に式(I)の意味を有し、かつSubは-SH、-Cl、-Br、-I、-NH₂、-NH(A-SiX¹X²X³)、-N(A-SiX¹X²X³)₂、-NH-CH₂-CH₂-NH₂、NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂、NHEt、NEt₂、NH(C₄H₉)、O-C(O)-CMe=CH₂、O-CH₂-(CH-O-CH₂)又は-SCNである]の有機ケイ素化合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項24】 一般式(VI)のシランが(MeO)₃Si-(CH₂)₃-SH、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SH、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-Cl、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-Cl、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-Cl、[(MeO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH、[(EtO)₃Si-(CH₂)₃]₂NH、[(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃]₂NH、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-NH₂、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-NH

-(CH₂)₂-NH₂、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂)、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂)、(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂)、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN又は(C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SCNに相当する、請求項23記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項25】 式I~VIのシランのオリゴマー又はコオリゴマーを使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項26】 バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤が天然及び/又は合成の充填剤である、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項27】 バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤として、カオリン、キーゼルグール、雲母、ケイソウ土、クレー、タルク、ウォラストナイト、とりわけガラスファイバー又はガラス繊維の形のケイ酸塩、ゼオライト、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウム三水和物、ケイ酸アルミニウム、1~1000m²/gのBET表面積(気体状の窒素で測定した)を有するケイ酸塩、沈降ケイ酸又は熱分解ケイ酸、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、天然又は変性のデンプン、セルロース、アミロース、アミロペクチン、酢酸セルロース、マルトース、セルビオース、ラクトース、サッカロース、ラフィノース、グリコゲン、ペクチン質、キチン、天然又は変性のタンパク質又は遷移金属酸化物の群からの1種以上の物質を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項28】 圧縮ガスとして二酸化炭素、ヘリウム、窒素、一酸化二窒素、六フッ化硫黄、1~5個のC原子を有する気体状アルカン、2~4個のC原子を有する気体状アルケン、気体状アルキン、気体状ジエン、気体状のフッ素化炭化水素、塩素化及び/又はフルオロクロロ炭化水素又はその代替物又はアンモニア並びにこれらの物質の混合物を使用する、請求項3記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項29】 圧縮ガスが二酸化炭素である、請求項

28記載のシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の製造方法。

【請求項30】 ゴム、請求項1記載の本発明によるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤、場合により沈降ケイ酸及び／又はカーボンブラック及び／又は他のゴム助剤を含有する、ゴム混合物。

【請求項31】 成形体の製造のための、請求項30記載のゴム混合物の使用。

【請求項32】 自家用車及びトラックのための空気タイヤ、自家用車及びトラックのためのタイヤトレッド面、自家用車及びトラックのタイヤ構成部材、ケーブル外被、ホース、駆動ベルト、コンベヤベルト、圧延フィルム、自転車及びオートバイのタイヤ及びその構成部材、靴底、パッキンリング、異形材及び緩衝部材の製造のための、請求項30記載のゴム混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤、その製造方法並びにその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物又はケイ酸塩の化合物を有機ケイ素化合物で処理し、該処理によって無機の充填剤及び使用される有機ポリマーの間の結合を強化して充填剤強化エラストマーにし、それによって該ポリマーにおける充填剤の特性を改善することは公知である。

【0003】DE2141159号、DE2212239号及びUS3978103号から、硫黄含有の有機ケイ素化合物、例えばビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン又は3-メルカプトプロピルトリエトキシシランをシラン結合剤又は強化添加剤として、酸化物で充填されたゴム混合物において、とりわけトレッド面及び自動車タイヤの別の部分のために使用することは公知である。

【0004】メルカプトシランをゴム混合物中でタイヤトレッド面のために使用することはFR-A152094859号から公知である。

【0005】メルカプトシランの加工における大きな問題、例えばプレスコーチ、スコーチ及び可塑性を扱うために、タイヤ部材のためのカップリング剤として主に多硫化物系オルガノシラン、例えばビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン又はビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルファン（DE2542534号、DE2405758号、DE19541404号、DE19734295号）が使用され、これらはケイ酸充填された加硫物に加硫物の安全性、簡単な製造及び強化能力に関して妥協を示している。

【0006】相応の添加剤、特にオルガノシラン及び未変性の充填剤を加硫されていないポリマー混合物に導入

することは種々の様式で実施できる。

【0007】現場法（in-situ Verfahren）は充填剤、例えばカーボンブラック及びケイ酸、オルガノシラン及びポリマーの共通の混合過程を含む。

【0008】他場法（ex-situ Verfahren）は相応のオルガノシラン又は種々のオルガノシランの混合物による充填剤の変性を、充填剤とポリマーとの混合の前を含む。

【0009】有機ケイ素化合物を有機溶剤に溶解して、引き続き充填剤、例えばクレーで処理することによって、充填剤表面を変性できることは公知である（USPS-3227675号）。

【0010】今日では、予め形成されたオルガノシランと充填剤との物理的混合にわたり活性充填剤の流動性の供給（US3997356号）又は供給も特に大きな役割を果たす（DE3314742号、US4076550号）。この熱的に前処理されない混合物の欠点は生成物の貯蔵安定性ひいては特性安定性である。

【0011】US-PS4151154号は酸化物のケイ酸塩充填剤を記載しており、その表面は種々の種類の有機ケイ素化合物で処理されている。この場合酸化物粒子は、これらが水に対してより大きな親和性を示し、またより容易に水性系に分散できるように処理する。

【0012】USPS-3567680号から、水に懸濁したカオリンを種々のシランで変性することが公知である。しかしながら記載される有機ケイ素化合物は変性に必要な量で水溶性なので、この場合には水溶液からの充填剤の処理を実施できる。

【0013】US4044037号はアリアルポリスルフィド及び、該化合物によって処理された無機充填剤を記載しており、これらはゴム混合物中で使用される。この製造は99.9～80質量%のアルコールを含有する水性／アルコール性配合物中で実施する。

【0014】更にEP-PS0126871号から、ケイ酸塩充填剤の表面を水不溶性の有機ケイ素化合物の水性エマルジョンによって変性する方法は公知である。

【0015】シランによって他場で変性される公知の充填剤は、現場で互いに混合された充填剤及びシランの場合と比較して動力学的なゴム特性が同じ又はより良くなり、傾向的にどちらかといえばそれよりも悪いことが欠点である。大きな比表面積もしくは高い表面構造を有する充填剤の場合には、含浸は均質でなく、むしろ主に薄い表面層に制限され、従って要求を満たさない。

【0016】ゴム及びプラスチック用の充填剤を界面活性シラン又はその混合物での変性のための公知の方法は水、有機溶剤の使用又は充填剤の表面に有機ケイ素化合物を噴霧して、その後熱処理反応することに基づく。水不溶性のゴムに典型的なシランは、主に健康に有害であり、非常に燃焼しやすい炭化水素ベースの溶剤中でのみ反応させることができる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、表面に相応のゴム反応性シランによるより改善された被覆を有し、従ってゴムにおいて公知の現場で製造されるシラン充填剤混合物に匹敵する動力学的特性を有し、ゴムにおいて公知の他場で製造されたシラン充填剤混合物より改善された動力学的特性を有するシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を製造することである。

【００１８】本発明の更なる課題は変性反応を水又は有機溶剤中で実施せずにシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を製造するための方法である。

【 0 0 1 9 】

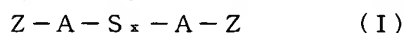
【課題を解決するための手段】本発明の対象は、少なくとも１種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも１種のシランと反応させることによって得られるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤である。シラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のＢＥＴ表面積を有してよい。

【0020】シラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は0.1～50.0質量%、有利には1.0～25.0質量%、特に有利には1.0～9.0質量%のシランを含有してよい。

【0021】シランは化学的及び／又は物理的に充填剤表面と結合してよい。

【0022】本発明の更なる対象はシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を製造するにあたり、少なくとも１種のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を圧縮ガス中で少なくとも１種のシランと反応させることを特徴とする方法である。

【0023】シランとしては、一般式（I）



〔式中、 x は1～12、有利には1～8、特に有利には2～6の数であり、 Z は $SiX^1X^2X^3$ であり、かつ X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ互いに無関係に水素（—H）、ハロゲン又はヒドロキシ（—OH）、アルキル置換基、有利にはメチル—又はエチル—、アルケニル置換基、例えばアセトキシ— $R-(C=O)O-$ 、又は置換されたアルキル—もしくはアルケニル置換基、例えばオキシマト— $R^{12}C=NO-$ 、1～6個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素鎖、5～12個の炭素原子を有するシクロアルカン基、ベンジル基又はハロゲン—又はアルキル置換されたフェニル基、（ $C_1\sim C_6$ ）原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の炭化水素

鎖、(C₅~C₁₂)原子を有するシクロアルコキシ基、ハロゲン又はアルキル置換されたフェノキシ基又はベンジルオキシ基を有するアルコキシ基、有利には(C₁~C₄)アルコキシ、特に有利にはメトキシ又はエトキシを意味してよく、Aは(C₁~C₁₆)、有利には(C₁~C₄)の分枝鎖状又は非分枝鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族又は混合して脂肪族／芳香族の二価の炭化水素基である]の有機ケイ素化合物を使用してよい。

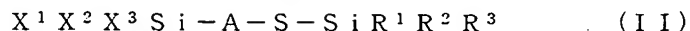
10 【0024】Aは直鎖状又は分枝鎖状であつてよく、かつ飽和又は不飽和の結合を有してよい。Aは非常に多様な置換基、例えば-CN、ハロゲン、例えば-Cl、-Br又は-F、-OH、アルコキシド、-OR¹もしくは-O-(C=O)-R¹を有していてよい。Aとしては、有利にはCH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂、CH₂CH(CH₃)、CH₂CH₂CH₂CH₂、CH₂CH₂CH(CH₃)、CH₂CH(CH₃)CH₂、CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂、CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂、CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂、CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)又はCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)を使用してよい。

【0025】一般式(I)のシランとしては、例えば以下の化合物を使用してよい： $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$ 、
30 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$ 、 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$ 、
40 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_2$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_3$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_5$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_6$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_7$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_8$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_9$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{10}$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{11}$ 、 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_{12}$

II

$2)3]_2Si_9$ 、 $[(C_3H_7O)_3Si(C_3H_7O)_3]_2Si_{10}$ 、 $[(C_3H_7O)_3Si(C_3H_7O)_3]_2Si_{11}$ 又は $[(C_3H_7O)_3Si(CH_3)_3]_2Si_{12}$ 。

*



〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びAは互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ互いに無関係であり、かつ $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、有利には $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、特に有利にはメチル及びエチル、 $(C_1 \sim C_{16})$ アルコキシ、有利には $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、特に有利にはメトキシ及びエトキシ、 $(C_1 \sim C_{16})$ ハロアルキル、アリール、 $(C_7 \sim C_{16})$ アラルキル、H、ハロゲン又は $X^1X^2X^3Si-A-S-$ を意味する〕の有機ケイ素化合物を使用してよい。

【0028】一般式(II)のシランとして、例えば以下の化合物を使用してよい： $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(CH_3)_3$ 、 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(CH_3)_2$ 、 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_3Si(CH_3)$ 、 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(OEt)_2$ 、 $[(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_4Si$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(OEt)_3$ 、 $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(C_2H_5)_3$ 、 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(C_2H_5)_2$ 、 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_3Si(CH_3)$ 、 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_2Si(OMe)_2$ 、 $[(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S]_4Si$ 、 $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-S-Si(OMe)_3$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(CH_3)_3$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_2H_5)_3$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_6H_5)_3$ 又は $(EtO)_3-Si-(CH_2)_2(p-C_6H_4)-S-Si(CH_3)_3$ 。

【0029】シランとして、一般式(III)



〔式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有し、かつAlkは直鎖状、分枝鎖状又は環式の $(C_1 \sim C_{18})$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、イソプロピル又は t -ブチル、 $(C_1 \sim C_5)$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソプロポキシ、イソブトキシ又はペントキシ、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、ヒドロキシ、チオール、ニトリル、 $(C_1 \sim C_4)$ ハロアルキル、 $-NO_2$ 、 $(C_1 \sim C_8)$ チオアルキル、 $-NH_2$ 、 $-NHR^1$ 、 $-NR^1$

I2

*【0026】シランとしては、DE19844607号に記載される化合物を使用してよい。

【0027】シランとしては、一般式(II)

R^2 、アルケニル、アリール、ビニル、アリール又は $(C_7 \sim C_{16})$ アラルキルである〕の有機ケイ素化合物を使用してよい。

【0030】名称アルケニルには、ビニル基並びに1つ以上の炭素原子二重結合を有してよい直鎖状、分枝鎖状又は環式のフラグメントが含まれてよい。

【0031】名称、環式アルキル又はアルケニルフラグメントには単環式の構造も二環式又は多環式の構造も、並びにアルキル置換基、例えばノルボルニル、ノルボルネニル、エチルノルボルニル、又はエチルノルボルネニル、エチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキセニル、シクロヘキシルシクロヘキシル基を有している環式構造を含んでよい。

【0032】アリールとはフェニル、ビフェニル又は通常のベンゾイド化合物を意味してよく、これらは場合により $(C_1 \sim C_3)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_3)$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ又はヘテロ原子、例えば $NR^1R^2OR^1$ 、 $PR^1R^2R^3$ 、SH又は SR^1 によって置換されている。

【0033】アラルキルは、 $(C_1 \sim C_3)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_3)$ アルコキシ又はハロゲン置換されてよい $(C_1 \sim C_6)$ アルキル鎖を介して相応のケイ素原子又は硫黄原子又は両者と結合している前記のアリールであってよい。アリール基がヘテロ原子、例えばO又はSを有する場合には、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル鎖はヘテロ原子を介してケイ素原子及び/又は硫黄原子と結合を有してよい。

【0034】一般式(III)のシランとしては、例えば以下の化合物を使用してよい： $(EtO)_3-Si-(CH_2)_3-H$ 、 $(MeO)_3-Si-(CH_2)_3-H$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_8-H$ 、 $(MeO)_3-Si-(CH_2)_8-H$ 、 $(EtO)_3-Si-(CH_2)_{16}-H$ 、 $(MeO)_3-Si-(C_6H_5)_{16}-H$ 、 $(Me)_3Si-(OMe)$ 、 $(Et)_3Si-(OMe)$ 、 $(C_3H_7)_3Si-(OMe)$ 、 $(C_6H_5)_3Si-(OMe)$ 、 $(Me)_3Si-(OEt)$ 、 $(Et)_3Si-(OEt)$ 、 $(C_3H_7)_3Si-(OEt)$ 、 $(C_6H_5)_3Si-(OEt)$ 、 $(Me)_3Si-(OC_3H_7)$ 、 $(Et)_3Si-(OC_3H_7)$ 、 $(C_3H_7)_3Si-(OC_3H_7)$ 、 $(C_6H_5)_3Si-(OC_3H_7)$ 、 $(Me)_3SiCl$ 、 $(Et)_3SiCl$ 、 $(C_3H_7)_3SiCl$ 、 $(C_6H_5)_3SiCl$ 、 $Cl_3-Si-CH_2-CH=CH_2$ 、 $(MeO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$ 、 $(EtO)_3-Si$

13

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Cl}_3-\text{Si}-\text{CH}=\text{C}$
 H_2 、 $(\text{MeO})_3-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 又は $(\text{EtO})_3-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

*

$[\{(\text{ROC}(=\text{O}))_p-(\text{G})_j\}_k-\text{Y}-\text{S}]_r-\text{G}-(\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3)_s$

(IV)

$[(\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{Si})_q-\text{G}]_a-[\text{Y}-[\text{S}-\text{G}-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3]_b]_c$

c

[式中、Yは多価種 $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$ を表し、その際、pは0~5であり、rは1~3であり、zは0~2であり、qは0~6であり、aは0~7であり、bは1~3であり、jは0~1であるが、p=1の場合に屢々0であってもよく、cは1~6、有利には1~4であり、tは0~5であり、sは1~3であり、kは1~2であり、但し、(1)(D)が炭素、硫黄又はスルホニルである場合、a+b=2及びk=1であり、(2)

(D)がリン原子である場合、c \geq 1及びb=1である限りはa+b=3であり、その際a=c+1であり、

(3)(D)がリン原子である場合、k=2であり、Yは多価種 $(\text{Q})_z\text{D}(=\text{E})$ 、有利にはC(=NR)-、-SC(=NR)-、-SC(=O)-、(-NR)C(=O)-、(-NR)C(=S)-、-OC(=O)-、-OC(=S)-、-C(=O)-、-SC(=S)-、-C(=S)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-OS(=O)₂-、(-NR)S(=O)₂-、-SS(=O)-、-OS(=O)-、(NR)S(=O)-、-SS(=O)₂-、(-S)₂P(=O)-、-(-S)P(=O)-、-P(=O)(-)₂、(-S)₂P(=S)-、-(-S)P(=S)-、-P(=S)(-)₂、(-NR)₂P(=O)-、(-NR)(-S)P(=O)-、(-O)(-NR)P(=O)-、(-O)(-S)P(=O)-、(-O)₂P(=O)-、-(-O)P(=O)-、-(-NR)P(=O)-、(-NR)₂P(=S)-、(-NR)(-S)P(=S)-、(-O)(-NR)P(=S)-、(-O)(-S)P(=S)-、(-O)₂P(=S)-、-(-O)P(=S)-又は-(-NR)P(=S)-を表し、これらの基の各々において原子(D)はヘテロ原子(E)と二重結合し

ており、この原子は更に硫黄原子(S)と結合しており、該原子は基(G)によってケイ素原子(Si)と結合されており、R¹は互いに無関係にH、直鎖状、環式又は分枝鎖状のアルキル鎖、有利には(C₁~C₄)アルキル、場合により不飽和部、例えば二重結合(アルケン)、三重結合(アルキン)又はアルキル芳香族化合物(アラルキル)又は芳香族化合物を含み、式(II)におけるのと同じ意味を有するアルキル鎖を意味し、Gは他の置換基に無関係に水素、直鎖状、環式又は分枝鎖状の(C₁~

14

*【0035】シランとしては、一般式(IV)又は(V)

(V)

10 C₁₈)を有するアルキル鎖を意味し、場合により該アルキル鎖は不飽和部、例えば二重結合(アルケン)、三重結合(アルキン)又はアルキル芳香族化合物(アラルキル)又は芳香族化合物を含み、式(IV)中のp=0の場合にはGは有利には水素(H)であり、GはYフラグメントと、 α 、 β -不飽和チオカルボニルフラグメントが生ずるように結合されている α 、 β -不飽和フラグメントの構造に相当せず、X¹、X²及びX³はそれぞれ互いに無関係に式(I)中と同じ意味を有する]の有機ケイ素化合物を使用してよい。

20 【0036】係数pが0~2であるのが有利であり、その際X¹、X²又はX³はRO-、例えばRC(=O)O-である。p=0、X¹、X²例えばX³=エトキシ-であり、かつG=アルキル骨格もしくは置換されたC₃~C₁₂を有するアルキル骨格を有するフラグメントが特に有利である。少なくとも1つのXは-R¹でなくてよい。

30 【0037】(Q)_zD(=E)において、Qは酸素、硫黄又は(-NR-)であり、Dは炭素、硫黄、リン又はスルホニルであってよく、Eは酸素、硫黄又は(=NR¹)であってよい。

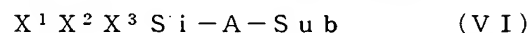
40 【0038】式(IV)及び(V)中の官能(-YS-)のための有利な例は：チオカルボキシレートエステル-C(=O)-S-、ジチオカルボキシレート-C(=S)-S-、チオカーボネートエステル-O-C(=O)-S-、ジチオカーボネートエステル-S-C(=O)-S-及び-O-C(=S)-S-、トリチオカーボネートエステル-S-C(=S)-S-、ジチオカルバメートエステル-N-C(=S)-S-、チオスルホネートエステル-S(=O)₂-S-、チオスルフェートエステル-O-S(=O)₂-S-、チオスルファメートエステル(-N-)S(=O)₂-S-、チオスルフィネートエステル-C-S(=O)-S-、チオスルファイトエステル-O-S(=O)-S-、チオスルフィメートエステルN-S(=O)-S-、チオホスフェートエステルP(=O)(O-)₂(S-)、ジチオホスフェートエステルP(=O)(O-)(S-)₂又はP(=S)(O-)₂(S-)、トリチオホスフェートエステルP(=O)(S-)₃又はP(=S)(O-)(S-)₂、テトラチオホスフェートエステルP(=S)(S-)₃、チオホスファメートエステル-P

(=O) (—N—) (S—)、ジチオホスファメートエステル—P(=S) (—N—) (S—、チオホスホラミデートエステル(—N—) P(=O) (O—) (S—)、ジチオホスホラミデートエステル(—N—) P(=O) (S—) 又は (—N—) P(=S) (O—) (S—) 又はトリチオホスホラミデートエステル(—N—) P(=S) (S—) 。

【0039】一般式(IV)又は(V)のシランとしては、例えば以下の化合物を使用してよい：2-トリエトキシシリル-1-エチルチオアセテート、2-トリメトキシシリル-1-エチルチオアセテート、2-(メチルジメトキシシリル)-1-エチルチオアセテート、3-トリメトキシシリル-1-プロピルチオアセテート、トリエトキシシリルメチルチオアセテート、トリメトキシシリルメチルチオアセテート、メチルジエトキシシリルメチルチオアセテート、メチルジメトキシシリルメチルチオアセテート、メチルジイソプロポキシシリルメチルチオアセテート、ジメチルエトキシシリルメチルチオアセテート、ジメチルメトキシシリルメチルチオアセテート、ジメチルイソプロポキシシリルメチルチオアセテート、2-トリイソプロポキシシリル-1-エチルチオアセテート、2-(メチルジエトキシシリル)-1-エチルチオアセテート、2-(メチルジイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセテート、2-(ジメチルエトキシシリル)-1-エチルチオアセテート、2-(ジメチルメトキシシリル)-1-エチルチオアセテート、2-(ジメチルイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセテート、3-トリエトキシシリル-1-プロポキシチオアセテート、3-トリイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセテート、3-メチルジエトキシシリル-1-プロピルチオアセテート、3-メチルジイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセテート、1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルシクロヘキサン、1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-3-チオアセチルシクロヘキサン、2-トリエトキシシリル-5-チオアセチルノルボメン、2-トリエトキシシリル-4-チオアセチルノルボメン、2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-5-チオアセチルノルボメン、2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルノルボメン、1-(1-オキソ-2-チア-5-トリエトキシシリルペンチル)安息香酸、6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-5-ヘキシルチオアセテート、8-トリエトキシシリル-1-オクチルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-7-オクチルチオアセテート、6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-5-オクチルチオアセテート、8-トリメトキシシリル

ル-1-オクチルチオアセテート、1-トリメトキシシリル-7-オクチルチオアセテート、10-トリエトキシシリル-1-デシルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-9-デシルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-2-ブチルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-3-ブチルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-3-メチル-2-ブチルチオアセテート、1-トリエトキシシリル-3-メチル-3-ブチルチオアセテート、3-トリメトキシシリル-1-プロピルチオオクトエート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオパルミテート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオオクトエート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオベンゾエート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオ-2-エチルヘキサノエート、3-メチルジアセトキシシリル-1-プロピルチオアセテート、3-トリアセトキシシリル-1-プロピルチオアセテート、2-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート、2-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート、1-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート又は1-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート。

【0040】シランとしては、一般式(VI)



[式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びAはそれぞれ互いに無関係に式(I)の意味を有し、かつSubは—SH、—Cl、—Br、—I、—NH₂、—NH(A—SiX¹X²X³)、—N(A—SiX¹X²X³)₂、—NH—CH₂—CH₂—NH₂、NH—CH₂—CH₂—NH—CH₂—CH₂—NH₂、NHEt、NEt₂、NH(C₄H₉)、O—C(O)—CMe=CH₂、O—CH₂—(CH—O—CH₂) (DSグリモ) 又は—SCNである]の有機ケイ素化合物を使用してよい。

【0041】一般式(VI)のシランとしては、例えば以下の化合物を使用してよい：(MeO)₃Si—(CH₂)₃—Cl、(MeO)₃Si—(CH₂)₃—SH、(MeO)₃Si—(CH₂)₃—NH₂、(MeO)₃Si—(CH₂)₃—SCN、(MeO)₃Si—(CH₂)₃—O—C(O)—CMe=CH₂、(MeO)₃Si—(CH₂)₃—O—CH₂—(CH—O—CH₂)、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—Cl、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—NH₂、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—SH、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—SCN、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—O—C(O)—CMe=CH₂、(EtO)₃Si—(CH₂)₃—O—CH₂—(CH—O—CH₂)、(C₃H₇O)₃Si—(CH₂)₃—Cl、(C₃H₇O)₃Si—(CH₂)₃—SH、(C₃H₇O)₃Si—(CH₂)₃—SCN、(C₃H₇O)₃Si—(CH₂)₃—O—C(O)—CMe=CH₂、又は(C₃H₇O)₃Si—(CH₂)₃—NH₂、(C₃H₇O)₃

$\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2))$ 。

【0042】シランとしては、一般式(I)～(VI)の有機ケイ素化合物のオリゴマーを使用してよい。該オリゴマーはオリゴマー化又はコオリゴマー化によって製造できる。

【0043】オリゴマーのシランは、例えばEP652245号B1、EP0700951号B1、EP0978525号A2及びDE19929021号A1に記載されている。

【0044】充填剤の変性のためのシラン化合物として、シランの混合物、例えば一般式I～VIのシランの混合物又は一般式I～VIのシランのオリゴマー又はポリマーのシロキサン混合物又は一般式I～VIのシランと一般式I～VIのシランのオリゴマー又はポリマーのシロキサンの混合物との混合物を使用してもよい。

【0045】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤として、天然及び／又は合成の充填剤を使用してよい。

【0046】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{O}$ アセート基、例えば $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ を、使用されるシランの反応性基、有利にはそのアルコキシ基と反応できる基を表面に有してよい。

【0047】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は、ゴムと混和性であってよく、この使用のために必要な微細性及びポリマーマトリクスにおける強化作用を有してよい。

【0048】バイオポリマー又はバイオオリゴマーの充填剤として、天然又は変性のデンプン、セルロース、アミロース、アミロペクチン、セルロースアセテート、マルトース、セルビオース、ラクトース、サッカロース、ラフィノース、グリコゲン、ペクチン質、キチン又は天然もしくは変性のタンパク質を使用してよい。

【0049】天然のケイ酸塩の充填剤としては、ケイ酸塩、例えばカオリン、雲母、キーゼルゲール、ケイソウ土、タルク、ヴォラストナイト又はクレイ又は、とりわけガラスファイバー又はガラス繊維の形でのケイ酸塩を使用してよい。

【0050】酸化物の充填剤としては、ほぼ全ての種類の酸化物、例えば酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウム三水和物、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化マグネシウム又は遷移金属酸化物、二酸化チタンを使用してよい。

【0051】酸化物又はケイ酸塩の充填剤としては、更に $1\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、有利には $300\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積(気体状窒素で測定した)を有するケイ酸アルミニウム、ケイ酸塩、ゼオライト、沈降ケイ酸又は熱分解ケイ酸を使用してよい。

【0052】例えばデグッサーヒュルスAG社によって

商標名Ultrasilで販売される沈降ケイ酸(Ultrasil 7000 GR, Ultrasil VN 3, Ultrasil VN 3 GR, Ultrasil VN 2 及び Ultrasil VN 2 GR)、並びにPPGインダストリーズインク(PPG Industries Inc.)によって販売されるHissilシリーズのケイ酸(Hi-Sil^(R) 195G, Hi-Sil^(R) 190G, Hi-Sil^(R) 170G, Hi-Sil^(R) 255G, Hi-Sil^(R) EZ, Hi-Sil^(R) 243LD, Hi-Sil^(R) 233, Hi-Sil^(R) 315) 及びローディア社(Rhodia)によって販売されるZeosilシリーズの製品、例えばZeosil 115 Gr, Zeosil 125 Gr, Zeosil 145 Gr, Zeosil 165 Gr, Zeosil 175 Gr, Zeosil 195 Gr, Zeosil 215 Grを使用してよい。類似のものは、別の製造元のケイ酸に関しても、類似の特性、例えば製品特性を有するか、又は前記のケイ酸のような分析データを有すると考えられる。

【0053】圧縮ガスとして、通常の温度及び圧力条件下に気体状であり、シランのためのキャリアー流体として適当な化合物を使用してよい。例えば二酸化炭素、ヘリウム、窒素、一酸化二窒素、六フッ化硫黄、1～5個のC原子を有する気体状のアルカン(メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、ネオペンタン)、2～4個のC原子を有する気体状のアルケン(エチレン、プロピレン、ブテン)、気体状のアルキン(アセチレン、プロピン及びブチン-1)、気体状のジエン(プロパジエン)、気体状のフッ素化炭化水素、塩素化及び／又はフルオロクロロ炭化水素(フレオン、CKC、HCF₃)又は現行の立法に基づいて使用されるその代替物又はアンモニア並びにこれらの物質の混合物を使用してよい。

【0054】有利には圧縮ガスとして二酸化炭素が使用される。それというのも無毒であり、不燃性であり、反応性が低く、かつ廉価であるからである。更に、必要な超臨界条件を容易に達成でき、その際、臨界圧もしくは臨界温度は73バール及び31℃である。更に圧縮ガスとして使用される圧縮された二酸化炭素は静菌作用を有する。

【0055】圧縮ガスはシュタール(E. Stahl)、キリン(K.W. Quirin)、ゲラルド(D. Gerard)の“抽出及びラフィネーションのための圧縮ガス(Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination)”、シュプリング出版、12～13頁によって定義されえる。圧縮ガスは超臨界ガス、臨界ガス又は液化された状態範囲のガスであってよい。

【0056】圧縮ガスは前記の特定の使用のために非常に有利である。高い可溶性及び拡散性、低い粘度及び能力に基づいて、特にシランもしくはシランオリゴマーは圧縮ガス中で高い拡散速度を可能にするので、マイクロ細孔の支持体の空隙に物質を堆積でき、これらはマイクロ細孔の固体をモノマーもしくはオリゴマーの物質での含浸

に優れており適当である。シランは圧縮ガスによって適用の後に多孔性充填剤の細孔及びチャネルに運ばれてよい。他方で、圧縮ガスは、これらが正常条件下に気体状にあるので、充填剤の処理の後に容易にこれから分離でき、特に一酸化炭素の場合においては環境に危険なポテンシャルを有さないもので、これらを自然の炭素サイクルに吸収させられるか、又は容易にリサイクルできる。

【0057】圧縮ガスは気密に閉ざされた室又は容器中で圧力下に置いてよく、その中に処理されるべき材料がある。このプロセスの間に、圧力は一般に大気圧に始まって本発明による方法の作業圧にまで高められる。

【0058】まず、バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤を、純粋な溶剤、より厳密には潜在的に圧縮状態に変換可能なガスからなるか、又は後に圧縮状態にされる前記のガス中の既に準備されたシランの溶液からなる流体と接触させてよい。この接触を、例えば容器中又は気密に閉ざされた室において作り出すことができ、その中で変性されていない充填剤及びシラン含有のガス基体を導入する。“接触を作り出す”とは前記の材料を含浸流体中に導入し、それによって濡らされ、覆われていること、有利にはバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤が完全に導入されているか、又はバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤の全ての外部及び内部の表面がシラン含有の含浸流体と接触されていることを意味する。

【0059】本発明による方法において、作業圧力とも呼称される圧力は一般に1～500バール、有利には1～400バール、特に有利には1～300バールであってよい。

【0060】該方法を実施可能な温度（作業温度）は0～300℃、有利には0～200℃、特に有利には10～120℃にある。

【0061】圧縮ガス中のシランの溶解性はその種類、圧力及び温度に依存し；これらは、とりわけ後者の両方のパラメータを変更してシラン含有の含浸混合物の特性を調節することによって変更及び最適化することができる。多くの場合において、反応媒体として使用される溶液中のシランの濃度は処理の有効性に影響を及ぼす。

【0062】該反応は高温／高圧反応又は高圧抽出のための典型的な反応容器中で実施できる。

【0063】圧力は種々の圧力レベルへの変更の間に5～720分、有利には5～240分、特に有利には5～30分の間、一定に保つてよく、かつ充填剤はこの時間の間に圧縮ガス中に導入され、該ガスによって貫流するか、又は該ガス中で攪拌される。

【0064】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤及びシランは連続的に適当な攪拌装置を使用して攪拌してよい。更に攪拌速度は優勢な温度に、更には優勢な圧力に適合させてよい。

【0065】攪拌装置としては、引き上げ型攪拌機、ブレード攪拌機、パドル攪拌機、穴あきパドル攪拌機、クロスパドル攪拌機、アンカー攪拌機、格子形攪拌機、タービンローラ（Schaufelwalze）、プロペラ攪拌機、スクリュー攪拌機、タービン攪拌機、ディスク攪拌機、遊星型攪拌機、インペラ（Kreiselmischer）又はインペラ攪拌機を使用してよい。

【0066】攪拌装置は1分間あたり1～200回転の引き上げ運動又は攪拌を行ってよい。

10 【0067】使用されるシランは圧縮ガス中に溶解せずに、部分的に又は完全に溶解して存在してよい。

【0068】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤及びシランをまず入念に混合もしくは接触させ、次いで圧縮状態にあるガスと混合してよい。

【0069】バイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤をまず圧縮状態にあるガスと入念に混合もしくは接触させ、次いでシランと混合してよい。

20 【0070】シランをまず圧縮状態にあるガスと入念に混合もしくは接触させ、次いで相応のバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤と混合してよい。

【0071】表面変性に引き続いて、シラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は最終生成物からの圧縮ガスの分離に関する排気又は減圧段階を含んでよい。

【0072】排気又は減圧段階は10分未満で実施してよい。

30 【0073】排気又は減圧段階は10分～180分、有利には10分～120分、特に有利には10分～60分の時間で実施してよい。

【0074】排気又は減圧段階は1～300℃、有利には1～100℃、特に有利には50～100℃、より特に有利には70～100℃の温度で実施してよい。

【0075】本発明の他の対象はゴム混合物であって、該混合物がゴム、本発明によるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤、場合により沈降ケイ酸及び／又はカーボンブラック及び／又は他のゴム助剤を含有するゴム混合物である。

50 【0076】本発明によるゴム混合物の製造のために、天然ゴム又は合成ゴムを使用してよい。有利な合成ゴムは、例えばホフマン（W. Hofmann）のゴム技術（Kautschuktechnologie）、ゲンター出版（Genter Verlag）、シュトゥットガルト 1980に記載されている。合成ゴムは、とりわけポリブタジエン（BR）、ポリイソブレン（IR）、スチレン含量1～60質量%、有利には5～50質量%を有するスチレン／ブタジエン共重合体（E-又はS-SBR）、イソプレン／イソブレン

ー共重合体（IIR）、アクリルニトリル含量5～60質量%、有利には10～50質量%を有するブタジエン／アクリルニトリルコポリマー（NBR）、エチレン／プロピレン／ジエン共重合体（EPDM）、並びにこれらのゴムの混合物を包含する。

【0077】本発明によるゴム混合物は、他のゴム助剤、例えば反応促進剤、反応遅延剤、劣化保護剤、安定化剤、加工助剤、可塑剤、蠟、金属酸化物並びにアクチベーター、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール又はヘキサントリオール並びにゴム工業で公知の別のゴム助剤を含有してよい。

【0078】前記ゴム助剤は、使用目的に従う慣用量で使用する。慣用量は、例えばゴムに対して0.1～50質量%である。

【0079】架橋剤として、硫黄、有機硫黄供与体又はラジカル形成剤を使用してよい。本発明によるゴム混合物は、更に加硫促進剤を含有してよい。

【0080】適当な加硫促進剤のための例は、メルカプトベンズチアゾール、スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオ尿素及びチオカーボネートである。

【0081】加硫促進剤及び架橋剤はゴムに対して0.1～10質量%、有利には0.1～5質量%の量で使用してよい。

【0082】本発明による充填剤、場合により沈降ケイ酸及び／又はカーボンブラック及び／又は他のゴム助剤を含有するゴムの混合は、通常の混合装置、例えばロール、内部ミキサ及び混合押出機中で実施してよい。通常は、かかるゴム混合物を内部ミキサ中で製造し、その際、まず1種以上の連続的な熱加工的な混合段階においてゴム、本発明による充填剤、場合により沈降ケイ酸及び／又はカーボンブラック及び／又は他のゴム助剤を100～170℃で混入させてよい。更に、個々の成分の添加順序及び添加時点は決定的に混合特性に作用を及ぼす。こうして得られたゴム混合物を次いで公知のように内部ミキサ又はローラにおいて40～110℃で架橋剤と混合し、所謂原料混合物を後続のプロセス工程、例えば成形及び加硫のために加工してよい。

【0083】本発明によるゴム混合物の加硫は80～200℃、有利には130～180℃の温度で、場合により10～200バールの圧力下に実施してよい。

【0084】本発明によるゴム混合物はゴムからなる成形体の製造のため、例えば自家用車及びトラックのための空気タイヤ、自家用車及びトラックのためのタイヤトレッド面、自家用車及びトラックのタイヤ構成部材、例えば側壁、インナーライナー及びアンダートレッド、ケーブル外被、ホース、駆動ベルト、コンベヤベルト、圧延フィルム、自転車及びオートバイのタイヤ及びその構成部材、靴底、パッキンリング、異形材及び緩衝部材の製造のために適当である。

【0085】本発明によるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は、例えばビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファンとケイ酸とのUS-PS4076550号から公知のような純粋な物理的な混合に対して、高い貯蔵安定性ひいては性能安定性の利点を有する。

【0086】既に数年来、ゴム工業において使用される現場法及びその際に必要な未処理の充填剤に対して、本発明によるシラン変性されたバイオポリマー、バイオオリゴマー、酸化物又はケイ酸塩の充填剤は処理された充填剤の僅かな含水量、低い吸湿性並びに未処理の充填剤に対するより高い押圧質量（Stampfgewicht）及び嵩密度の利点を有する。公知のシラン変性充填剤に対して、本願の充填剤はより良好な貯蔵安定性、より良好なゴム中での分散及び更にゴム加工する工業での使用者のためにより改善された加工技術的挙動（均質な混合物製造、混合段階及び混合時間の削減）に優れている。

【0087】現場法の混合プロセスにおいて最適なプロセス制御が必要とされる化学反応を実施せねばならず、かつシラン化反応によって混合物から出て排気の問題が生じる大量のアルコールが遊離するが、このことは本発明による充填剤の使用によって回避される。

【0088】

【実施例】本発明による充填剤の製造のための例：

本発明による充填剤の例A：1500gのUltrasil VN3をドラムミキサ（7cmの高さを有する4つの邪魔板）中に充填する。該ドラムを18°に傾斜したロールスタンドにおいて20rpmで回転させる。55分以内に、120gのSi69（8phf）を商慣習上のハンドスプレーポンプを使用してドラム蓋の6cmの孔を通して噴霧導入する。引き続き5分間のドラムの後作業時間を維持する。

【0089】Si69を供給された130gのケイ酸を引き続き、70℃に予め加熱されている高压抽出オートクレーブの600mlの作業容器中に充填する。圧力をCO₂のポンプ導入によって緩慢に150バールにまで高める。15分の静置後に、温度をオートクレーブのジャケット加熱によって100℃に高める。100℃及び200バールにおいて、該系を1時間一定に保持する。次いで圧力を緩慢に80バールに低下させる。80バール及び100℃において25分間1.2kgのCO₂で抽出する。引き続き300バール及び80℃において0.5kgのCO₂で30分間抽出する。

【0090】引き続き該系を減圧させ、完成した充填剤を取り出す。

【0091】本発明による充填剤の例B：2000gのUltrasil VN3を強制空気キャビネット中で105℃で2時間乾燥させる。1500gの乾燥されたUltrasil VN3をドラムミキサ（7cmの高さを有する4つの邪魔板）中に導入する。該ドラムを1

8° に傾斜したロールスタンドにおいて 20 rpm で回転させる。55 分以内に、120 g の Si 69 (8phf) を商慣習上のハンドスプレーポンプを使用してドラム蓋の 6 cm 孔を通して噴霧導入する。引き続き 5 分間のドラムの後作業時間を維持する。

【0092】Si 69 を供給した 130 g のケイ酸を引き続き、70℃ に予め加熱されている高压抽出オートクレープの 600 ml の作業容器中に充填する。圧力を CO₂ のポンプ導入によって緩慢に 150 バールに高める。15 分の静置の後に、温度をオートクレープのジャケット加熱によって 100℃ に高める。100℃ 及び 200 バールにおいて、該系を 1 時間一定に保持する。次いで圧力を緩慢に 80 バールに低減させる。80 バール及び 100℃ において、1.2 kg の CO₂ で 25 分間抽出した。引き続き 300 バール及び 80℃ で 0.5 kg の CO₂ で 30 分間抽出する。引き続き該系を減圧させ、完成した充填剤を取り出す。

【0093】本発明による充填剤の例 C：磁石で連結されたストローク攪拌機を有する 15 l の鋼製オートクレープ中で、沈降ケイ酸 Ultrasil VN3 の 1650 g の粉末及び 132 g (8phf) の Si 69 を添加する。引き続き CO₂ 及びジャケット加熱によって 90℃ の温度において 155 バールのオートクレープ内圧に調整する。混合物を 90℃ 及び 155 バールに 1 時間置く。引き続き試料を常圧に減圧し、この際に冷却された。特定の後処理なく再使用できる微粉の無色の充填剤が得られる。

【0094】ゴム、ゴム樹脂、プラスチック 51 (Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 51)、(1998) 525 に記載される作業工程に依存して、充填剤に存在する残留アルコール (エタノール) を以下のように測定する：充填後に密閉キャップを取り付けたガラスアンプル中で 1 g の本発明による充填剤を 10 ml のジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGMBE) 及び 0.3 ml の 0.5 モル/l の H₂SO₄ と混合する。該混合物を 60℃ で水浴中でガラスアンプルにおいて 20 分間入念に混合する。引き続き迅速に 25℃ に加熱した混合物に 10 ml のデカンを添加する。次いで有機相から HPLC 分析 (ジャスコ オートサンプラー (Jasco Autosampler) 851-A S、ポンプジャスコ (Jasc

o) PU980、RI 検出器 7515A を有する HPLC 装置；TiO₂ カラム、250×4.5 mm、5 μm、YMC；移動相：シクロヘキサンを有する DEGMBE；温度 25℃) のための相応の量をエタノールに取る。

【0095】このように、例えば本発明による充填剤例 C において Si 69 ($[(C_2H_5)O]_3Si(CH_3)_3$)₂Si₄ の 1 分子あたり当初は 6 当量のエタノールから 0.71 当量のみエタノールが存在するに過ぎないことを示すことができる。シランは 5.29 当量のエタノールを遊離し、Si-O-Si 結合を形成してケイ酸表面に結合した。

【0096】本発明による充填剤の分析値を第 1 表に示す。

【0097】押圧密度 (Stampfdicht) を DIN EN 787-11 に従って測定する。

【0098】試料を 105℃ で 15~20 時間乾燥させ、BET 表面積を DIN 66131 (容積法) に従って測定する。

【0099】試料を 105℃ で 15~20 分間乾燥させ、メソ細孔分布を DIN 66134 に従って BJH 法により測定する。

【0100】マクロ細孔容積 (>300 nm もしくは >50 nm の幅を有する細孔) を水銀多孔度測定器オートポア (Autopore) II 9220 (マイクロメリティクス社 (Micromeritics)) を使用して一般に公知の規則及び作業規則により、400 μm までの範囲において測定する。該試料を予め 105℃ で 15~20 時間乾燥させる。該方法は多孔質充填剤の孔容積及び孔分布を DIN 66133 によるリッターとドラーク (Ritter und Drake) による方法に従って上昇する圧力下に圧縮された水銀容量の測定によって測定するのに使用される。

【0101】メソ細孔及びマクロ細孔のための細孔最大値を直接、孔径 (μm) に依存する細孔分布 (ml/g) のための相応のグラフ (累積注入容量 (ml/g) もしくは対数積分された細孔容積 (dV/d log D)) から読みとる。

【0102】

【表 1】

第1表

| | 単位 | 出発材料VN3ケイ酸 | 予めシラン化された公知の ケイ酸VPコウプシル R108 | 予めシラン化された 本発明によるケイ酸 の例A | 予めシラン化された 本発明によるケイ酸 の例B | 予めシラン化された 本発明によるケイ酸 の例C |
|--------------------------|-------------------|------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 押圧密度 | g/l | 210 | 220 | 250 | 260 | 270 |
| BET-表面積 | m ² /g | 178 ±3 | 144 ±3 | 142 ±3 | 130 ±3 | 157 ±3 |
| メソ細孔容積, (d = 2-30 nm) | ml/g | 0,43 ±0,03 | 0,38 ±0,03 | 0,40 ±0,03 | 0,38 ±0,03 | 0,33 ±0,03 |
| メソ細孔容積, (d = 2-50 nm) | ml/g | 0,94 ±0,06 | 0,73 ±0,06 | 0,82 ±0,06 | 0,77 ±0,06 | 0,69 ±0,06 |
| 細孔最大、メソ細孔 | nm | 19 ±2 | 23 ±2 | 22 ±2 | 20 ±2 | 19 ±2 |
| マクロ細孔、容積 (d > 30 nm) | ml/g | 2,65 ±0,2 | 2,80 ±0,2 | 2,47 ±0,2 | 2,43 ±0,2 | 2,92 ±0,2 |
| マクロ細孔、容積 (d > 50 nm) | ml/g | 2,30 ±0,1 | 2,37 ±0,1 | 2,06 ±0,1 | 2,06 ±0,1 | 2,56 ±0,2 |
| 細孔最大、マクロ細孔 | nm | 2000 ±200 | 2700 ±200 | 2500 ±200 | 2500 ±200 | 20000 ±2000 |
| 残留エタノール含量 生成物 | μmol/g | 0 | 390 | 388 | 649 | 137 |

【0103】カップリング試薬Si69はデグッサAGからのビスー（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファンである。Ultrasil VN3は170 m²/gのBET表面積を有するデグッサAGの沈降ケイ酸である。予めシラン化されたケイ酸VP コウプシル (Coupsil) 8108はデグッサAGから試験製品として得られる。これはUltrasil 7000 GRに匹敵する175 m²/gのBET表面積を有するケイ酸であり、これは8%のSi69によって予めシラン化されている。

* 【0104】ゴム混合物

20 ゴム混合物のために使用される配合を以下の第2表に挙げる。単位phrは使用される原料ゴムの100部に対する質量部を意味する。ゴム混合物及び加硫物の製造のための一般的方法は以下の書籍に記載されている：“ゴム工学ハンドブック (Rubber Technology Handbook) ”、W. ホフマン (Hofmann)、ハンザー出版 (Hanser Verlag) 1994。

【0105】

【表2】

第2表

| 物質 | 混合物A/C 環境の事象 [phr] | 混合物B [phr] | 混合物D 参照 [phr] |
|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------|
| 第1段階 | | | |
| Buna VSL 5025-1 | 96 | 96 | 96 |
| Buna CB 24 | 30 | 30 | 30 |
| Ultrasil 7000 GR | 80 | -- | -- |
| 予めシラン化された本発明 によるケイ酸の例C | -- | 83 | -- |
| VP コウプシル8108 | -- | -- | 83 |
| ZnO | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 |
| ナフトーレン ZD | 10 | 10 | 10 |
| グルカノックス4020 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| プロテクター-G35P | 1 | 1 | 1 |
| Si 69 | 6,4 | -- | -- |
| 第2段階 | | | |
| 第1段階のバッチ | | | |
| 第3段階 | | | |
| 第2段階のバッチ | | | |
| グルカシット D | 2 | 2 | 2 |
| グルカシット CZ | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 破費 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

【0106】ポリマーVSL5025-1は、バイエル社の25質量%のスチレン含有率及び75質量%のブタジエン含有率を有する溶液中で重合されたSBRコポリマーである。ブタジエンのうち、73%が1, 2で、10%がシス-1, 4で、かつ17%がトランス-1, 4

で結合している。該コポリマーは37.5 phrの油を含有し、かつ50 ± 4のムーニー粘度 (ML1 + 4 / 100℃) を有する。

【0107】ポリマーBuna CB24は、97%のシス-1, 4-含有率、2%のトランス-1, 4-含有

率、1%の1, 2-含有率及び4.4±5のムーニー粘度を有するバイエル社のシス-1, 4-ポリブタジエン（ネオジム型）である。

【0108】芳香族油としてはケメタル（Chemetal I）のナフトーレン（Naftolen）ZDが使用される。ヴルカノックス（Vulkanox）4020はバイエル社の6PPDであり、プロテクター（Protektor）G35PはHB-ヒューラー（Fuller）GmbHのオゾン保護蠟である。ヴルカシット（Vulkacit）D（DPG）及びヴルカ＊

第3表

| 第1段階 | | |
|--------|---|----------------------------------------------|
| 設定 | | |
| 混合装置 | | Werner & Pfleiderer E-型 |
| 回転数 | | 60 分 ⁻¹ |
| 押圧 | | 5, 5 パール |
| 空腔率 | | 1, 58 L |
| 充填度 | | 0, 56 |
| 流動温度 | | 70 °C |
| 混合プロセス | | |
| 0 ~ | 1 | Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24 |
| 1 ~ | 3 | 1/2 ケイ酸もしくは予めシラン化されたケイ酸、ZnO、ステアリン酸、ナフトーレン ZD |
| 3 ~ | 4 | 1/2 ケイ酸もしくは予めシラン化されたケイ酸、酸化防止剤 |
| | 4 | 清浄 |
| 4 ~ | 5 | 混合 |
| | 5 | 清浄 |
| 5 ~ | 6 | 混合及び取り出し |
| バッチ温度 | | 145-150 °C |
| 貯蔵 | | 室温で 24 時間 |

| 第2段階 | | |
|--------|---|-----------------------------|
| 設定 | | |
| 混合装置 | | 以下のもの以外は第1段階と同じ： |
| 回転数 | | 70 分 ⁻¹ |
| 流動温度 | | 70 °C |
| 充填度 | | 0, 53 |
| 混合プロセス | | |
| 0 ~ | 2 | 第1段階のバッチの破壊 |
| 2 ~ | 5 | 速度を変更することによってバッチ温度を150°Cに維持 |
| | 5 | 取り出し |
| バッチ温度 | | 150 °C |
| 貯蔵 | | 室温で 4 時間 |

【0112】

【表4】

*シット CZ（CBS）はバイエル社の製品である。

【0109】Ultrasil 7000GRは175 m²/gのBET表面積を有するデグッサAGの容易に易分散性の沈降ケイ酸である。

【0110】ゴム混合物を第3表中の混合工程に相応して内部ミキサ中で製造する。

【0111】

【表3】

| 第3段階 | | |
|--------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 設定 | | |
| 混合装置 | | 以下のもの以外は第1段階と同じ |
| 回転数 | | 40 分 ⁻¹ |
| 充填度 | | 0.50 |
| 流動温度 | | 50 °C |
| 混合プロセス | | |
| 0 分 | 2 | 第2段階からのバッチの取り出し、促進剤、硫黄 |
| | 2 | 研究用混合圧延機でシート状にする (直径200mm、長さ450mm、流動温度50℃) |
| | | 均質化： 3* 左側、3* 右側 で切れ目を入れ、重ね 8* 狭いロールギャップ(1 mm)及び 3* 広いロールギャップ(3.5 mm)に通す。 シートの取り出し |
| バッチ温度 | | 85-95 °C |

【0113】第4表においてゴム試験のための方法をまとめる。

【0114】
【表5】

第4表

| 物理試験 | 標準/条件 |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| ML 1+4, 100°C, 第3段階 | DIN 53523/3, ISO 667 |
| 加硫メーター試験, 165°C Dmax - Dmin [cNm] t10% 及び t90% [分] | DIN 53529/3, ISO 6502 |
| リングにおける引張試験, 23°C 引張強さ [MPa] 応力値 [MPa] 破断点伸び [%] | DIN 53504, ISO 37 |
| ショアA硬度, 23°C [SH] | DIN 53 505 |
| 粘弾性, 0 及び 60°C, 16 Hz, 50 N 初期力 及び 25 N 振幅力 動的弾性率 E* [MPa] 誘電損失 tan δ [] | DIN 53 513, ISO 2856 |
| 反発弾性, 23°C, 60°C [%] DIN-摩耗, 10 N の力 [mm ³] | ASTM D 5308 DIN 53 516 |

【0115】例1

例1において、現場で6.4 phrのカップリング試薬 Si 69と混合された参照混合物(A)を、本発明によるシラン変性されたケイ酸を有する混合物(B)と比較する。混合物(A)及び(B)のために使用される配合は第2表に挙げられており、かつ使用される混合工程は第3表に示されている。ゴム工学的試験の結果を第5表にまとめる。

【0116】

【表6】

第5表：例1の結果

| 混合物 | | (A) | (B) |
|--------------|--------------------|-------|-------|
| ML (1+4) | [ME] | 63 | 67 |
| Dmax-Dmin | [dNm] | 16,6 | 18,4 |
| t10% | [分] | 1,8 | 1,3 |
| t90% | [分] | 28,2 | 31,7 |
| ショアA硬度 | [SH] | 63 | 61 |
| 引張強さ | [MPa] | 15,5 | 15,9 |
| 100%での引張応力 | [MPa] | 1,6 | 1,7 |
| 300%での引張応力 | [MPa] | 7,8 | 8,4 |
| RF 300%/100% | [] | 4,9 | 4,9 |
| 破断点伸び | [%] | 450 | 440 |
| DIN-摩耗 | [mm ³] | 77 | 82 |
| 反発弾性率, 60°C | [%] | 59 | 62 |
| E* (0°C) | [MPa] | 14,3 | 14,1 |
| tanδ (0°C) | [] | 0,483 | 0,461 |
| E* (60°C) | [MPa] | 6,4 | 6,4 |
| tanδ (60°C) | [] | 0,146 | 0,144 |

【0117】第5表のデータをもとに明らかなように、混合物(A)及び(B)の粘度ML(1+4)は匹敵する水準にあり、加硫特性も類似している。静的及び動的なゴムデータはゴム試験の通常の変動の範囲内で同様に匹敵している。混合物(A)及び(B)に関する促進係数RF300%/100%についての同値はケイ酸-シラン結合を示す。これは明らかに、本発明によるケイ酸の使用が現場の参照に匹敵するゴム値型に導くことを示す。

【0118】例2

例2は、現場の参照混合物(C)に対してゴム工学的特性型が、商慣習上の予めシラン化されたケイ酸VP コウプシル8108(D)を使用した際に低下することを示している。混合物(C)及び(D)は第2表に示される配合をベースとしている。例1で使用され、第2表に挙げられる混合工程に変更して、この例において70分⁻¹の回転数で70°Cの流動温度における第1の混合段階及び80分⁻¹の開始回転数で80°Cの流動温度における第2の混合段階を混ぜる。結果を第6表にまとめる。

【0119】

【表7】

第6表：例2の結果

| 混合物 | | (C) | (D) |
|--------------|--------------------|-------|-------|
| ML (1+4) | [ME] | 60 | 82 |
| Dmax-Dmin | [dNm] | 18,9 | 22,1 |
| t10% | [分] | 1,6 | 1,1 |
| t90% | [分] | 23,2 | 36,0 |
| ショアA硬度 | [SH] | 62 | 69 |
| 引張強さ | [MPa] | 13,0 | 13,0 |
| 100%での引張応力 | [MPa] | 1,9 | 2,3 |
| 300%での引張応力 | [MPa] | 8,9 | 9,1 |
| RF 300%/100% | [] | 4,7 | 4,0 |
| 破断点伸び | [%] | 380 | 380 |
| DIN-摩耗 | [mm ³] | 91 | 88 |
| 反発弾性率, 23°C | [%] | 32 | 33 |
| E* (0°C) | [MPa] | 15,4 | 20,5 |
| tanδ (0°C) | [] | 0,486 | 0,502 |
| E* (60°C) | [MPa] | 6,5 | 7,7 |
| tanδ (60°C) | [] | 0,138 | 0,144 |

10

20

30

40

【0120】第6表からの値は、予めシラン化された公知のケイ酸VP コウプシル8108の使用によって、現場の参照混合物は高い水準が達成されないことを示している。むしろ、より高いムーニー粘度、より高いショアA硬度及びより高い動的弾性率E*は、混合物(D)のより高い充填物網状物に導く不十分に均質なシラン化を示している。更に、混合物(D)の促進係数RF300%/100%は参照(C)に対して明らかに低減している。

【0121】本発明によるケイ酸の使用の利点は、流動性シラン、例えばSi69による従来の技術による公知のように使用される現場シラン化にもかかわらず、混合プロセスの間に最適なプロセス制御を必要とする化学反応を実施する必要がないことにある。更に公知の現場シラン化において、混合物から出てそのため排気において問題が生じる不利な大量のアルコールが遊離する。

【0122】これらの例は明らかに、本発明による予めシラン化されたケイ酸をゴムに使用することによって従来の技術に匹敵する特性型が、公知の現場シラン化で生じるような前記の欠点を引き起こさずに達成されることを示している。それに対して、但しVPコウプシル8108のような商慣習上の予めシラン化されたケイ酸を使用すると、高いゴム工学的な水準で現場の参照が達成されない混合の場合にエタノール発生の問題は達成される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 8 L 21/00

C 0 9 C 3/12

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 9 C 3/12

テ-モ-ト*(参考)

| | | | |
|---------|----------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (72)発明者 | アンドレ ハッセ ドイツ連邦共和国 リニッヒ デンクマー ルシュトラーク 8 | F ターム(参考) | 4F071 AA11 AA12 AA13 AB03 AB26 AE17 AF53 AH08 AH17 AH19 BC01 BC07 |
| (72)発明者 | インゴ キーファー ドイツ連邦共和国 ショプフハイム シュ タープハルターフルーリーシュトラーク セ 28 | | 4G072 AA41 AA45 BB05 JJ45 QQ09 UU08 |
| (72)発明者 | ユルゲン ハイトラス ドイツ連邦共和国 トローストベルク ベ ルクライテ 11 | | 4J002 AB012 AB022 AB042 AB052 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AD032 BB151 BB181 DA037 DJ006 FB092 FB096 FB097 FB106 FB107 FB116 FB117 FB146 FB147 FB156 FB157 |
| | | | 4J037 AA08 AA09 AA11 AA17 AA24 AA25 AA26 AA27 CB23 CC01 CC06 CC28 EE02 EE47 FF15 FF17 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.